Experimentelle Studien über den Einfluss der Konstitution auf die Schmelzdiagramme von Zweistoffsystemen aromatischer Verbindungen

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät der Universität Basel
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Alexander Sarasin
aus Basel

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., Basel — 1930

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544312_0043

Experimentelle Studien über den Einfluss der Konstitution auf die Schmelzdiagramme von Zweistoffsystemen aromatischer Verbindungen

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät der Universität Basel
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Alexander Sarasin
aus Basel

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., Basel — 1930

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *A. L. Bernoulli* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 29. April 1930.

Prof. Dr. *H. Zörnig*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimicà Acta, Volumen XIII
Fasciculus Quartus.

HERRN PROFESSOR DOKTOR
A. L. BERNOULLI
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Inhaltsübersicht.

1. Einleitung.
2. Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte von Gemischen.
3. Die Thermometer und deren Eichung.
4. Durchführung der Versuche.
5. Beschreibung einer Versuchsreihe.
6. Kritik der Messresultate.
7. Die Schmelzdiagramme der drei Dioxybenzole: Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon mit Phenanthren.
8. Die Schmelzdiagramme von Benzoesäure, Salicylsäure, Benzoesäure-Phenylester, Benzoin, Benzil und Benzilsäure mit Naphtalin.
9. Der spezifische Einfluss verschiedener Substituenten am Benzoyl-Rest auf die Verschiebung der eutektischen Konzentration der betreffenden Systeme.
10. Der thermische Nachweis, dass Benzoe-Säure, Salicyl-Säure und Benzoin in Naphtalin als Doppel-Molekel in Lösung gehen im Gegensatz zu den drei anderen untersuchten Körpern.
11. Über die Gültigkeit des Raoult-van t'Hoff'schen Gesetzes der konstanten molaren Schmelzpunktsdepression für konzentrierte Schmelzen mit Naphtalin als Lösungsmittel.

Experimentelle Studien über den Einfluss der Konstitution auf die Schmelzdiagramme von Zweistoffsystemen aromatischer Verbindungen.

1. Einleitung.

Wir haben für eine Anzahl bisher noch nicht untersuchter Zweistoffsysteme von rein aromatischen Verbindungen die Schmelzdiagramme bestimmt, um neue Beiträge zu liefern zu der Frage des Zusammenhangs zwischen Konstitution und Schmelzdiagramm. Die wichtigsten der bisher auf dem genannten Gebiete durchgeführten Arbeiten verdanken wir *R. Kremann*[1]) und seinen Mitarbeitern, worüber die Monographie „Über die Anwendung der thermischen Analyse zum

[1]) M. **25**, 1215 (1904); **27**, 125 (1906); **33**, 1055 (1912).

Nachweis chemischer Verbindungen" von *R. Kremann*[1]) in einer zur Einführung in das Gebiet der Schmelzanalyse vorzüglich geeigneten Weise orientiert.

Uns interessierten vor allem die folgenden zwei auch schon von *Kremann* berührten speziellen Fragen:

1. Welchen Einfluss übt die Stellungsisomerie gleicher Substituenten am Benzolkern eines Körpers A, der jeweils im gleichen Körper B gelöst wird, auf das Schmelzdiagramm aus, und

2. Wie wirken verschiedene Substituenten im Körper A auf dessen Schmelzdiagramm mit dem Körper B, insbesondere welche Verschiebungen der Lage des eutektischen Punktes bewirken dieselben?

Wir haben unsere Beispiele so gewählt, dass speziell diese beiden genannten Fragen an konkreten, möglichst einfachen und typischen Beispielen studiert werden konnten.

Als Beispiel zur Frage der Einwirkung der Stellungs-Isomerie wählten wir die drei isomeren zweiwertigen Phenole, also o-Dioxybenzol (Brenzcatechin), m-Dioxybenzol (Resorcin) und p-Dioxybenzol (Hydrochinon), jeweils kombiniert mit dem möglichst schwer ionisierbaren Partner Phenanthren als „Lösungsmittel".

Zum Studium der zweiten Frage, derjenigen nach dem Einfluss spezifischer Substituenten, wählten wir Benzoesäure, o-Oxybenzoesäure (Salicylsäure), Benzoesäure-phenylester, Benzoin, Benzil und Benzilsäure, jeweils gelöst in dem indifferenten aromatischen Kohlenwasserstoff Naphtalin. Den fünf ersten Körpern ist die Benzoylgruppe gemeinsam, und Benzilsäure steht ihnen genetisch sehr nahe.

Da die sechs letztgenannten Zweistoffsysteme nach unsern nachfolgend beschriebenen Versuchen sämtlich scharf ausgeprägte eutektische Punkte zeigen, haben wir versucht, die Lage dieser Punkte in quantitative Beziehung zu dem Schmelzpunkt und der Schmelzwärme des gemeinsamen Lösungspartners zu setzen.

Dabei zeigte sich überraschenderweise, dass bei den von uns untersuchten Benzoesäurederivaten kombiniert mit Naphtalin, das *Raoult-van t'Hoff*'sche Gesetz der Schmelzpunktsdepression entgegen aller Erwartung bis zu beliebig hohen Konzentrationen mit bemerkenswert guter Annäherung gültig bleibt.

2. Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte von Gemischen.

Um eine Korrektur der Temperaturablesungen wegen des herausragenden Quecksilberfadens zu vermeiden, zogen wir vor, unsere Schmelzversuche in einem Heizgefäss auszuführen, dessen Flüssigkeit die ganze Länge des Thermometers einschliesst. Die nachträglichen

[1]) *R. Kremann*, Thermische Analyse zum Nachweis chem. Verbindungen, Stuttgart 1909, *F. Enke*.

Umrechnungen scheinen uns darum nicht völlig einwandfrei, weil die wirkliche Temperatur des herausragenden Fadens niemals absolut genau bestimmt werden kann. Das Heizgefäss, das direkt über dem elektrischen Kocher oder der Gasflamme steht, strahlt Wärme aus, deren Wirkung auf das Thermometer wir nicht kennen, so dass die Annahme, der über die Proberöhre herausragende Faden besitze Zimmertemperatur, nicht immer zutreffen wird.

Aus diesem Grunde liessen wir uns einen röhrenförmigen, unten kugelförmig erweiterten Heizkolben bauen, dessen Grösse sich nach der Länge der Thermometer richtete. Für die Messung einiger Körper, deren Schmelzpunkt unterhalb 100° lag, benützten wir ein ca. 45 cm langes, in $^1/_{10}{}^0$ eingeteiltes Präzisions-Quecksilber-Thermometer. Damit die Temperatur im ganzen, mit Wasser gefüllten Behälter gleichförmig sei, brachten wir zunächst einen Drahtrührer an. Dessen Rührwirkung genügte nicht, und so kamen wir auf den Ausweg, das Gesetz der Konvektion anzuwenden, das ja z. B. bei Warmwasserheizungen und Motorenkühlung eine wichtige Rolle spielt. Wir stellten eine Glasröhre, die unten etwas wellig aufgebogen worden war, in den Heizkolben. Diese Röhre war gerade so lang, dass das Wasser über dem obern Rand zusammenfliessen konnte. Wurde von unten erwärmt, so strömte das Wasser in der Glasröhre aufwärts, umspülte dabei die Proberöhre, und sank aussen hinab, da es durch die Berührung mit der Aussenwand gekühlt und folglich spezifisch schwerer wurde.

Zur Probe führten wir vier Heizversuche mit und ohne Glaseinsatz durch. Das Thermometer wurde eingetaucht:

1. Direkt in das mit Wasser gefüllte Gefäss.
2. In eine Proberöhre, die mit etwa 5 cm³ Wasser gefüllt in das mit Wasser gefüllte Gefäss eintauchte.
3. Frei in das mit Einsatz versehene Gefäss.
4. In die Proberöhre in das mit Einsatz versehene Heizgefäss.

Versuche 3) und 4) wurden unter gleichen Verhältnissen durchgeführt wie 1) und 2), jedoch ist bei 3) und 4) noch der Glaseinsatz eingesetzt worden. Aus den aufgezeichneten Erwärmungskurven ist der Vorteil unserer Neukonstruktion deutlich zu ersehen (Fig. 1).

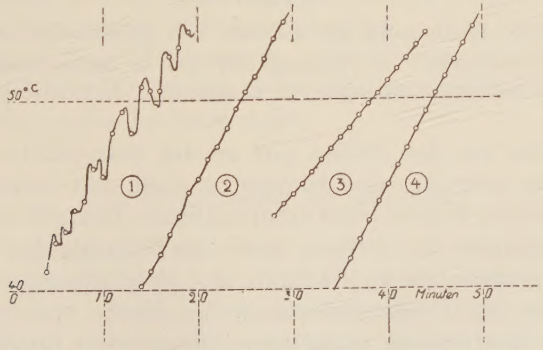


Fig. 1. Heizversuche mit dem Warmwasserapparat.

Kurve 1) zeigt auffallende Schwankungen. Die Temperaturen schnellen bald um 2—3° hinauf, bleiben dann längere Zeit auf demselben Punkte, sinken wieder ab, kurz, die Erwärmung ist eine höchst unregelmässige.

Kurve 2) zeigt verschiedene Knicke. Das starke Schwanken tritt zwar nicht mehr auf, da hier die Proberöhre ausgleichend wirkt. Dagegen würde der Gebrauch des Heizkolbens in diesem Zustand immer noch erhebliche Messfehler bedingen.

Kurve 3) entspricht bezüglich der Stellung des Thermometers genau der Kurve 1), d. h. das Thermometer taucht direkt ins Wasserbad. Trotzdem sind die Unregelmässigkeiten gering. Wir erkennen die erfolgreiche Wirkung der Wasserströmung.

Kurve 4) endlich verläuft in einer kontinuierlich gekrümmten Linie. Die Krümmung rührt daher, dass die Abkühlung der Heizflüssigkeit bei hohen Temperaturen zunimmt. Kontrollversuche zeigten, dass sie keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Messung hat.

Für Temperaturen über 100° verwendeten wir kürzere Quecksilber-Thermometer, die bei einer Gesamtlänge von bloss 16 cm in $^1/_5{}^0$ eingeteilt waren. Nun konnten wir auch kürzere Proberöhren und Heizgefässe anwenden. Ähnlich dem mit Wasser gefüllten Heizkolben konstruierten wir aus Jenenser Glas ein 19 cm hohes Heizgefäss für Paraffinöl. Wie in der Skizze angegeben, hängten bzw. stellten wir zwei Führungsrohre ein, welche ähnlich wirken sollten wie die Einsatzröhre des oben beschriebenen Apparates (Fig. 2).

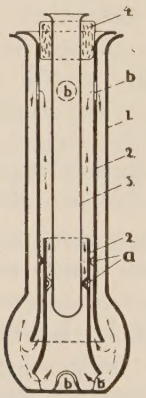


Fig. 2.

Apparat zur Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperaturen.
1. Heizgefäss. 2. Führungsrohre mit a) Zentrierwarzen,
b) Durchflussöffnungen. 3. Reagenzglas. 4. Korkstopfen.

Erwärmten wir das Gefäss nur an der Standfläche, so musste die axiale Ölmasse wärmer, also leichter werden und denselben Kreislauf ausführen, wie das Wasser beim ursprünglichen Heizgefäss. Wir brachten zwei Führungsrohre an, erstens, damit die Führung des Öls eine bessere sei, zweitens erwarteten wir dadurch eine gleichmässigere Wärmezufuhr zur Wandung des Reagenzglases, wenn dieses von verhältnismässig grossen und gleichmässig erwärmten Glasmassen umgeben ist.

Dass wir den Rührer vermeiden konnten, brachte ausser den oben erwähnten Vorteilen noch die Annehmlichkeit grösserer Reinlichkeit. Das Öl war durch Glaseinsatz und Stopfen völlig von der Aussenluft abgeschlossen. Es konnte also auch bei höheren Temperaturen (über 150°) nicht allzuviel verdampfen, und doch war eine Explosionsgefahr durch den nur lose aufsitzenden Einsatz, wo sich allfällig bildende Überdrucke ausgleichen konnten, ausgeschlossen.

Brauchten wir eine intensivere Heizung, so wurde der Kolben in den elektrischen Kocher tiefer hineingesenkt. Dadurch wurden neben der Standfläche auch die Kolbenwandungen erwärmt.

3. Die Thermometer und deren Eichung.

Die Versuchsreihe Naphtalin-Benzoesäure-phenylester führten wir im langen Wasserkolben mit einem in $^1/_{10}{}^0$ eingeteilten Thermometer durch. Ebenso benützten wir dieses Thermometer zur Bestimmung der Schmelzpunkte unter 100° bei den Systemen Naphtalin-Benzoesäure und Naphtalin-Benzil. Die übrigen Beobachtungen erfolgten im oben beschriebenen und skizzierten Ölkolben mit verschiedenen Normalthermometern. Diese Thermometer haben einen Skalenbereich von ca. 70 bis 80°. Die Ablesung geschah mit Hilfe einer Lupe bis $^1/_{20}{}^0$ genau.

Gewisse Schmelzen erforderten jedoch einen grösseren Skalenbereich, wenn mit demselben Thermometer der untere und der obere Haltepunkt bestimmt werden sollte. (Beispiele: 5% Phenanthren—95% Hydrochinon; 15% Naphtalin—85% Benzilsäure u. a.) In diesem Fall verwendeten wir ein in ganze Grad eingeteiltes Thermometer.

Um die genauen Abweichungen der Thermometer kennen zu lernen, bestimmten wir öfters ihre Einstellung bei 100°. Zu diesem Zweck benützten wir einen Apparat nach *G. W. A. Kahlbaum*, der es ermöglicht, das Thermometer bis zu 40 cm Länge ganz in den Dampf siedenden Wassers zu hängen. Mit Hilfe des Barometerstandes konnte die jeweilige Dampftemperatur bestimmt werden. Die Versuche zeigten, dass alle verwendeten Thermometer mit kleinen konstanten Fehlern von $^1/_{20}{}^0$ bis $^2/_5{}^0$ behaftet waren. Diese Fehler wurden bei der Bestimmung der Haltepunkte berücksichtigt.

4. Durchführung der Versuche.

Die fein zerriebene Masse von bekanntem prozentualem Gehalt wird in ein Reagenzglas gegeben und im Kolben erwärmt. Zuerst muss das Gemisch völlig schmelzen, damit sich der Gleichgewichtszustand einstellen kann. Ist es so weit, so kann durch Abkühlen der erste

Haltepunkt ungefähr bestimmt werden. Nähert sich die Temperatur dem vermutlichen Erstarrungspunkt, so wird mit dem Thermometer kräftig gerührt. Meistens lässt sich eine Unterkühlung nicht vermeiden, jedoch erhöht die dann frei werdende Krystallisationswärme die Temperatur des Gemisches bis zum Haltepunkt. So gibt das eintretende Temperaturmaximum einen ausgezeichnet scharfen Erstarrungspunkt.

Auf diese Abkühlung folgt die erste Erwärmung mit Ablesung. Auch diese geht verhältnismässig rasch vor sich. Sie dient dazu, die Erhitzungskurve nach Haltepunkten abzutasten. Haben wir beispielsweise 3 Haltepunkte wie bei 5% Benzil–95% Naphtalin, so kann dem System in keiner Weise angesehen werden, wann es einen der untern Haltepunkte überschreitet. An Hand der Erwärmungskurve aber kann festgestellt werden, wo eine Unregelmässigkeit eintritt. Diese Stelle wird durch mehrfaches langsames Erwärmen auf die genaue Lage des Haltepunktes überprüft. Erste Bedingung für einwandfreies Arbeiten dieser Methode ist wieder, dass die Erwärmung der Schmelze einen streng kontinuierlichen Verlauf nimmt, da sonst zufällige Knicke entstehen, die auf falsche Fährte führen können.

Die Haltepunkte schmelzender Gemische werden nach folgender Überlegung gefunden: Während des Erwärmens nimmt die Temperatur einer Schmelze in ihrem Schmelzpunkt nicht zu, solange noch ein bei dieser Temperatur schmelzbarer Anteil da ist. Das Heizgefäss aber wird kontinuierlich wärmer, so dass die Schmelze immer mehr Wärme empfängt. Theoretisch müsste die Temperatur längere Zeit konstant bleiben, um dann rapid anzusteigen, bis die Schmelze gleich warm wie die Umgebung ist. In einzelnen Fällen haben wir Kurven, die sich dem Idealfall nähern, gefunden. Meist bildet sich aber nur ein Knick aus. Durch tangentiales Verlängern der untern und obern Kurvenstrecke erhalten wir dann den gesuchten Haltepunkt.

Z. B.: Das Gemisch 69,9% Naphtalin—30,1% Benzil wird nach erfolgter Verflüssigung abgekühlt und zeigt einen Erstarrungspunkt bei 66,7°. Beachten wir, dass das benützte Thermometer 0,15° zu hoch zeigt, so haben wir als genauen Punkt **66,55°**. Wir kühlen ab, bis die Masse vollständig fest ist. Ein dem Eutektikum entsprechender Haltepunkt ist bei diesem Beispiel nicht gefunden worden, wiewohl in andern Fällen meist beide Punkte sehr scharf hervortreten. Nun beginnen wir mit der Erwärmung. Alle Minuten wird eine Ablesung gemacht, bei wichtigen Stellen — Ende des Schmelzens — jede halbe Minute. Es zeigen sich Haltepunkte bei 52,3° und 66,5° (eff. 52,15° und 66,35°). Ein zweites Abkühlen bringt einen Haltepunkt bei 66,6° (eff. 66,45°). Nun wird zum zweitenmal sorgfältig erwärmt. Die neuen Haltepunkte liegen bei 52,0° und 66,3° (eff. 51,85° und 66,15°). (Fig. 3.)

Bei Festsetzen des endgültigen Wertes muss das Erhitzungstempo bei der Durchführung eines Versuchs berücksichtigt werden. In diesem Fall haben wegen gleich langsamer Erwärmung alle Ablesungen ungefähr denselben Genauigkeitsgrad, so dass wir das arithmetische Mittel als Endwert wählen dürfen. Für den untern Haltepunkt ergibt sich so **52,0°** C, für den obern **66,4°** C.

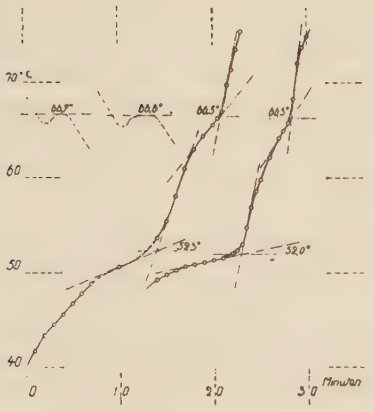


Fig. 3.

Schmelz- und Erstarrungskurven
von 69,9% Naphtalin und 30,1% Benzil.

5. Beschreibung einer Versuchsreihe.

Setzen wir uns das Ziel, mit möglichst wenig Punkten ein möglichst genaues Bild der Gleichgewichtskurve zu erhalten, so müssen wir zunächst einige Gemische im Abstand von 20 bis 30% messen und dann die interessanten Gebiete genauer durchprüfen.

So untersuchten wir im System Naphtalin-Benzil zunächst die Gemische mit 0%, 70%, 90% und 30% Naphtalin. Schon diese vier Messungen gaben eine Idee vom Verlauf der Kurve, zeigten jedenfalls deutlich, dass bei ca. 52° ein Eutektikum liegt, und dass sich der eutektische Punkt zwischen 40 und 50% Naphtalin befinden muss (Fig. 18).

Weitere Messungen mit Gemischen von 10%, 40%, 45%, 50% und 95% Naphtalin gaben dann einwandfrei den genauen Verlauf der Kurve an.

6. Kritik der Messresultate.

Ernstliche Schwierigkeiten zeigten sich bezüglich der erreichbaren Genauigkeit der Bestimmung der Haltepunkte beim System Benzilsäure-Naphtalin, weil sich die Benzilsäure bereits unterhalb ihres Schmelzpunktes zu zersetzen beginnt. Die Haltepunktsbestimmungen zeigen deshalb bei diesem System Schwankungen bis zu 2°. Die Absolutwerte der Haltepunkte sind daher bei diesem System weniger sicher, als bei den übrigen von uns untersuchten binären Systemen. Der allgemeine Verlauf der Umwandlungslinien und der Prozentgehalt des Eutektikums werden dadurch nicht berührt, wenn auch infolge späterer ergänzender Bestimmungen sich die Ordinatenwerte noch um Beträge von der Grössenordnung eines Grades verschieben sollten.

Für alle andern von uns durchgemessenen Systeme mit Naphtalin und mit Phenanthren als „Lösungsmittel" betragen jedoch die Abweichungen der konstruierten Schmelz- und Erstarrungstemperaturen von den in die Tabellen und Kurven eingetragenen Werten nicht mehr als 0,1° bis 0,3°. Wir dürfen daraus schliessen, dass die betreffenden Haltepunkte bis auf 0,2° richtig sein werden.

7. *Die Schmelzdiagramme der drei Dioxybenzole Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon mit Phenanthren.*

Nach der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Methode wurden die Schmelzdiagramme der drei Dioxybenzole, also der zweiwertigen Phenole, mit Phenanthren als Partner durchgemessen. Die aus den Knickpunkten der direkt bestimmten Temperatur-Zeit-Diagramme abgelesenen, also beobachteten Kurvenpunkte sind für jedes System getrennt zunächst in je ein Temperatur-Gewichtsprozent-Diagramm eingetragen worden, welche in den Figuren 4, 6 und 8 wiedergegeben sind. Diese gleichen Daten sind ziffernmässig in den nachstehenden Tabellen 1, 2 und 3 zugleich mit den hieraus berechneten Molprozenten niedergelegt. Aus den Molprozenten und den beobachteten Schmelz- und Umwandlungstemperaturen sind dann weiter die beigegebenen Molprozent-Schmelzdiagramme Figur 5, 7 und 9 konstruiert worden. Auch hier entspricht jeder Kreis einem beobachteten Temperatur-Konzentrationspunkt.

Das Brenzkatechin, also die Orthoverbindung, zeigt einen scharfen eutektischen Punkt bei 61 Molprozent Phenanthren; ihm entspricht eine eutektische Gerade, welche im Molprozentdiagramm Fig. 5 von 7% Phenanthren bis 93% Phenanthren experimentell festgelegt werden konnte. Wir schliessen daraus, dass die beiden Komponenten im festen Zustand in dem genannten Bereich unlöslich ineinander sind, und dass wir im Kurvenzweig a—b zu tun haben mit einer kontinuierlichen Reihe von Gleichgewichten der Schmelze Brenzcatechin + Phenanthren gegen sich abscheidendes festes Brenzcatechin und entsprechend mit der Abscheidung von festem Phenanthren längs der Kurve c—b. Chemische Verbindungen zwischen Brenzcatechin und Phenanthren lassen sich nicht nachweisen. Im flüssigen Zustand müssen Phenanthren und Brenzcatechin in jedem beliebigen Verhältnis miteinander mischbar sein, weil sich weder aus dem Diagramm noch aus der visuellen Beobachtung das Auftreten getrennter Flüssigkeitsschichten erkennen lässt. Dass die Verlängerung der eutektischen Linie unterhalb 7 Molprozent Phenanthren abfällt, lässt die Möglichkeit offen, dass auch im festen Zustand das Brenzcatechin in geringem Masse in Phenanthren löslich sei. Da es uns aber nicht gelungen ist, Haltepunkte für diese niederen Konzentrationen im Temperaturbereich zwischen den Kurven a—b und

d—e festzustellen, halten wir uns trotzdem für berechtigt, längs des Kurvenzugs a—b die Abscheidung von reinem Brenzcatechin und nicht von Mischkrystallen vorauszusetzen. Das System Brenzcatechin-Phenanthren entspricht somit dem Typus Va von *Roozeboom*.

Die folgenden Diagramme Fig. 6 und 7 veranschaulichen die Schmelzlinien im System Resorcin-Phenanthren. Auch hier beim m-Dioxybenzol begegnen wir einem stark ausgeprägten eutektischen Punkt d in Fig. 7 bei 13 Molprozent Resorcin. Die zugehörige eutektische Gerade ist belegt von 7 bis 95 Molprozent Phenanthren. Wir sehen zunächst, dass durch die Verschiebung des einen gleichen Substituenten OH aus der Ortho- in die Meta-Stellung, der eutektische Punkt von 39 Molprozent auf 13 Molprozent verschoben wird. Ferner fällt auf, dass die Schmelzlinie a—b—c—d in ihrem mittleren Abschnitt von b—c, also von 14—71 Molprozent Phenantren sehr nahe horizontal verläuft und ferner, dass bei der Konzentration von 7 Molprozent Phenanthren nicht bloss 2, sondern 3 Haltepunkte auftreten, deren mittlerer innert der Fehlergrenzen der Beobachtung dieselbe Temperatur hat wie der erwähnte horizontale Abschnitt b—c der Schmelzlinie a—b—c—d. Diese Form von Schmelzlinie lässt zunächst erwarten, dass wir im Konzentrationsbereich zwischen b und c zwei getrennte Flüssigkeitsschichten, also zwei flüssige Phasen vor uns hätten. Unter den Systemen der binären Metallegierungen entsprächen die Beispiele Blei/Zink, Wismuth/Zink, Natrium/Aluminium und Kupfer/Thallium diesem Fall.

Tabelle 1.

Phenanthren und o-Dioxybenzol[1]) (Brenzcatechin).

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	97,0	—	100,0
95,0	92	84,4	92,2
89,9	89,1	84,4	84,6
82,0	87,4	85,2	73,8
74,9	85,7	—	64,8
69,8	86,4	85,0	58,8
50,1	93	85,1	38,3
30,0	96	84,7	20,9
10,0	101	84,6	6,4
5,1	102,3	83,2	3,2
2,9	102,8	83,5	1,8
0,0	103,6	—	0,0

[1]) Die Prozentzahlen aller Tabellen beziehen sich auf den Anteil des Lösungsmittels (Phenanthren bzw. Naphtalin) an der Mischung.

Brenzcatechin

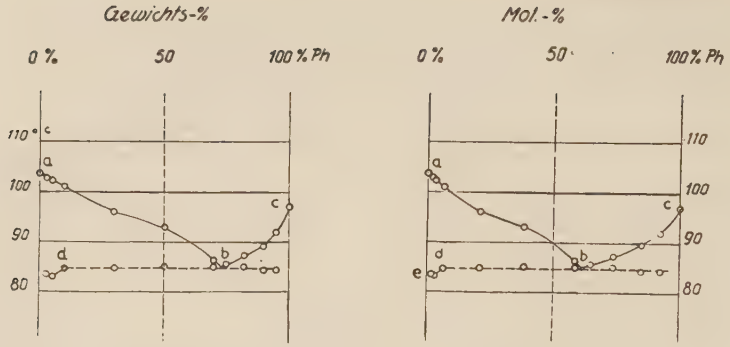


Fig. 4. Fig. 5.

A. Systeme mit Phenanthren.

Tabelle 2.

Phenanthren und m-Dioxybenzol (Resorcin).

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	97,0	—	100,0
96,8	94,9	91,8	94,9
94,9	94,7	91,6	92,0
93,1	92,2	—	89,3
90,0	97,5	92,6	84,8
80,1	102,7	92,5	71,3
70,0	102,8	92,6	59,1
59,9	102,2	92,4	48,0
50,0	102,5	92,2	38,2
40,0	103	92,9	29,2
29,7	102,8	92,35	20,7
20,0	103	92,3	13,4
9,8	106,5	(102,3) 92,1	6,3
0,0	110,0	—	0,0

Resorcin

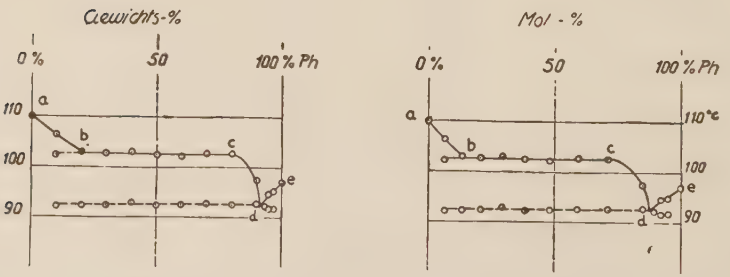


Fig. 6. Fig. 7.

A. Systeme mit Phenanthren.

Tabelle 3.

Phenanthren und p-Dioxybenzol (Hydrochinon).

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	97,0	—	100,0
97,0	121,5	96,4	95,2
95,0	134,3	96,25	92,2
90,1	143,5	96,0	84,9
80,0	157	96,1	71,2
64,8	163	96,4	53,2
49,9	164	95,9	38,1
25,4	165	94,6	17,4
10,0	170	93,0	6,4
5,0	171	93	3,2
0,0	173,1	—	0,0

Hydrochinon

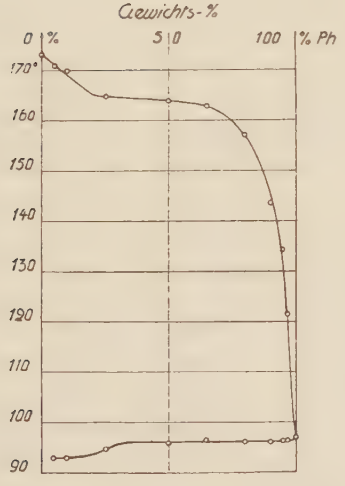


Fig. 8.

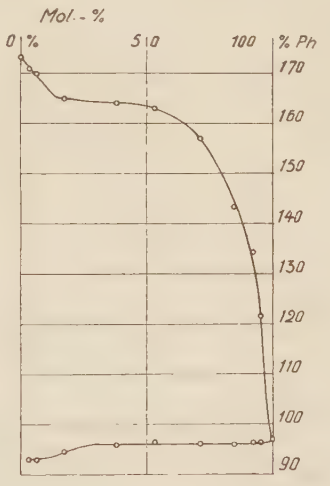


Fig. 9.

A. Systeme mit Phenanthren.

Um die Richtigkeit dieser Auffassung im vorliegenden Fall zu prüfen, haben wir die sämtlichen Mischkonzentrationen zwischen b und c, die uns zur Bestimmung der Haltepunkte gedient hatten, nachträglich während zwanzig Stunden in einen elektrisch geheizten Thermostaten bei 98° eingestellt. Da sich trotz des relativ langen Zeitraumes bei keiner der verwendeten Proben eine Entmischung der Schmelzen in zwei getrennte Flüssigkeitsschichten nachweisen liess, gehört das vorliegende System sicher nicht zu dem erwähnten Typus und es muss das Auftreten dieses angenähert horizontalen Kurvenstücks und das

Auftreten jenes 3. Haltepunkts bei der Konzentration von 7 Molprozent Phenanthren einen anderen Grund haben. Längs des ersten geradlinigen und steilabfallenden Abschnitts a—b der Schmelzlinie haben wir Abscheidung von festem Resorcin vor uns. Der Punkt b, der einen scharfen Knick in der Schmelzlinie bedingt, fällt zwischen 14—15 Molprozent Phenanthren. Er entspricht also einer Unterteilung der Molkonzentrationslinie in einem Verhältnis gleich 14,3% zu 85,7%. Dies sind aber genau die Konzentrationsverhältnisse für eine Molekelverbindung von einer Molekel Phenanthren mit sechs Molekeln Resorcin. Nehmen wir an, dass eine solche Verbindung bei Konzentrationen von Phenanthren, die höher sind als die dem Punkte b entsprechende, aus der Schmelze auskrystallisiere, so wird wegen des ausserordentlich hohen Resorcingehalts von 6 Molen Resorcin auf ein Mol Phenanthren in der Schmelze das Konzentrationsverhältnis auch schon bei ganz geringer Temperatursenkung sehr viel rascher zu Gunsten des Phenanthrens sich verschieben, als wenn gleichviel Molekel reines Resorcin anstatt der Verbindung auskrystallisiert wären, wodurch sich der horizontale Verlauf längs der Strecke c—b, angenähert konstant auf der Schmelztemperatur jener Verbindung, erklärt. Auch bei der unterhalb der Konzentration b liegenden Konzentration von 7 Molprozent muss dann, sobald der Erstarrungspunkt der chemischen Verbindung von der Zusammensetzung des Punktes b erreicht ist, ein dem Schmelzpunkt jener Verbindung entsprechender Haltepunkt auftreten.

Nach dem Gesagten ergibt sich somit im Punkte d ein Eutektikum, zusammengesetzt aus den reinen Komponenten, denn weil die eutektische Gerade durch das ganze System durchläuft, kann die erwähnte chemische Verbindung im festen Zustand nicht auftreten, sondern nur in der Schmelze. Sie muss also mit sinkender Temperatur mehr und mehr zerfallen. Längs des Kurvenstücks d—e wird sich bei der Abkühlung reines Phenanthren abscheiden. Das System entspricht somit dem Typus Va von *Roozeboom* mit einer chemischen Verbindung, die jedoch nur in der Schmelze vorkommt.

Wir haben ferner das System Hydrochinon, also p-Dioxybenzol, kombiniert mit Phenanthren durchgemessen. Das betreffende Moldiagramm Fig. 9 verläuft bei reinem Hydrochinon beginnend zunächst linear steil abfallend. Auch hier zeigt sich bei derselben Konzentration an Phenanthren, also zwischen 14—15 Molprozent, ein Knick in der Molprozent-Kurve, die dann nach rechts hin bei steigendem Phenanthrengehalt bis zu 53 Molprozent wieder nahezu horizontal verläuft. Wir schliessen daraus, dass auch beim System Hydrochinon-Phenanthren im flüssigen Zustand eine ganz analoge Molekelverbindung wie beim System Resorcin-Phenanthren vorliegt, der die Zusammensetzung 6 Molekel Hydrochinon auf eine Molekel Phenanthren zukommt wegen

der dieser Molkonzentration entsprechenden Lage des Punktes b. Dagegen zeigt dieses Diagramm zwar eine sehr deutlich ausgesprochene eutektische Linie, aber die Existenz des eutektischen Punktes konnten wir experimentell nicht genau festlegen, weil die eutektische Temperatur nur um etwa 1° tiefer als der Schmelzpunkt des reinen Phenanthrens liegt und die eutektische Konzentration wesentlich höher als 95% Phenanthren, schätzungsweise bei 99% Phenanthren liegen muss.

Zusammenfassend kann man also bezüglich der drei untersuchten Systeme sagen, dass beim Übergang von der Ortho- zur Meta- und zur Paraverbindung die eutektische Konzentration von 39 nach 13 und schliesslich bis 1 Molprozent Dioxybenzol verschoben wird und ferner, dass bei der Meta- und der Paraverbindung je eine Molekelverbindung von 1 Mol Phenanthren zu 6 Mol Dioxybenzol auftritt, was dagegen bei der Orthoverbindung Brenzcatechin nicht der Fall ist. *Kremann* und *Rodinis* haben auf Grund ihrer Untersuchungen über die Schmelzdiagramme der 3 isomeren Dinitrobenzole, kombiniert mit Anilin und mit Nitroso-dimethylanilin, ebenso bei vergleichenden Studien mit den drei isomeren Nitrotoluolen die Regel gefunden, dass in solchen Fällen jeweils nur die Para- und die Metaverbindung eine Molekelverbindung mit dem fremden Partner, also z. B. mit dem Anilin, bildet, die Orthoverbindung aber nie.

Kremann und *Janitzky*[1]) haben die Schmelzdiagramme der drei Dioxybenzole mit Naphtalin untersucht. Aus ihren Diagrammen schliessen sie beim Resorcin und bei Hydrochinon auf die Existenz einer Molekelverbindung, die jedoch nur in der Schmelze beständig ist, während bei Brenzcatechin keine Molekelverbindung auftritt. Über die Zusammensetzung der gefundenen Molekelverbindungen machen jene Autoren keine nähern Angaben. Sie schliessen aus ihrem Befund, dass auch hier die Regel von *Kremann* und *Rodinis* gilt.

Bei unsern Messungen an Systemen mit Phenanthren und den drei zweiwertigen Phenolen fanden wir, wie bereits geschildert, bei Resorcin und Hydrochinon gegen Phenanthren die Molekelverbindungen $(\text{Resorcin})_6 \cdot (\text{Phenanthren})_1$ und $(\text{Hydrochinon})_6 \cdot (\text{Phenanthren})_1$. Speziell beim Resorcin liess sich sogar für eine unterhalb des stöchiometrischen Verhältnisses liegende Phenanthrenkonzentration ein dritter, dem Schmelzpunkt jener Verbindung exakt entsprechender Haltepunkt messen, wodurch zum erstenmal eine einem Dioxybenzol entsprechende Molekelverbindung auch im breiigen Gebiet der Schmelze, also zwischen Schmelzlinie und eutektischer Linie, hier nachgewiesen werden konnte.

Was endlich die Sechszähligkeit der Molekelverbindung betrifft, so darf uns dieselbe bei der Dreizahl der das Phenanthren bildenden Benzolkerne keineswegs überraschen. Es liegt nahe zu denken, dass sich räumlich auf und unter jeden Benzolkern des Phenanthrens je ein

[1]) *Kremann* und *Janitzky*, M. 33, 1055 (1912).

Benzolkern des betreffenden Dioxybenzols durch Nebenvalenzbindung festheftet, wodurch wir ohne jede weitere spezielle Hypothese auf die aus dem Diagramm folgende Formel mit sechs Dioxybenzolmolekeln auf je eine Phenanthrenmolekel kommen.

8. Die Schmelzdiagramme von Benzoesäure, Salicylsäure, Benzoesäurephenylester, Benzoin, Benzil und Benzilsäure mit Naphtalin.

Wir haben die Schmelzdiagramme der genannten 6 Körper mit Naphtalin durchgemessen. Die beobachteten Haltepunkte sind zusammengestellt in den nachstehenden Tabellen Nr. 4—9. Auf Grund dieser Daten konstruierten wir für jedes der genannten Systeme einerseits das Schmelzdiagramm in Gewichtsprozenten und andererseits in Molprozenten, letzteres unter der provisorischen Annahme, dass alle Komponenten in der Schmelze im unimolekularen Zustande sich befinden. Aus den Diagrammen ergibt sich, dass sämtliche 6 untersuchten Systeme je einen scharfen eutektischen Punkt und eine nahezu durch den ganzen Konzentrationsbereich verlaufende eutektische Linie besitzen. Ferner fällt auf, dass in der Mehrzahl der Fälle die Schmelzlinien nur schwach gekrümmt sind und in keinem einzigen Fall in den Schmelzlinien Wendepunkte oder Knicke vorkommen, im Gegensatz zu unsern Beobachtungen an den Systemen der Dioxybenzole mit Phenanthren. Wir dürfen daher mit Sicherheit annehmen, dass hier keinerlei chemische Verbindungen zwischen den beiden Komponenten der betreffenden Systeme vorkommen und dass sich im wesentlichen auch keine Mischkrystalle, sondern nur die reinen Komponenten längs der Schmelzlinien bei der Abkühlung im festen Zustande ausscheiden. Sämtliche Systeme gehören dem Typus Va von *Roozeboom* an.

Die Systeme Naphtalin-Benzoesäure und Naphtalin-Salicylsäure sind schon früher von *Buguet*[1]) untersucht worden. Da jedoch in dessen Publikation keinerlei zahlenmässige Angaben über die beobachteten Haltepunkte gemacht worden sind und der Autor nur mitteilt, dass er bei den beiden genannten Systemen V-förmige Kurven mit eutektischen Punkten, jedoch keinerlei Anzeichen für das Auftreten von chemischen Verbindungen gefunden hat, so ist ein zahlenmässiger Vergleich zwischen unsern Resultaten und denjenigen von *Buguet* für die beiden erwähnten Systeme nicht möglich. Das von *Buguet* ermittelte Auftreten eines Eutektikums und die von ihm festgestellte Abwesenheit chemischer Verbindungen konnten wir bestätigen. Schon vorher hatten *Ferratini* und *Garelli*[2]) die Haltepunkte verdünnter Schmelzen von Benzoesäure in Naphtalin im Bereich von 0—10 Gewichtsprozent Benzoesäure untersucht.

---

[1]) *Buguet*, C. r. **149**, 857 (1909).
[2]) *Ferratini* und *Garelli*, G. **22**, II, 245 (1892).

Tabelle 4.

Naphtalin und Benzoesäure.

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	79,8	—	100,0
89,3	76,5	68,1	88,8
80,1	73,1	68,5	79,3
70,0	69,0	68,0	69,0
67,0	68,3	—	65,9
64,9	68,4	—	63,8
60,0	73,8	68,3	58,8
44,9	88,5	68,5	43,7
30,0	99,5	—	29,0
10,2	115,1	67,35	9,8
0,0	122,5	—	0,0

Benzoesäure

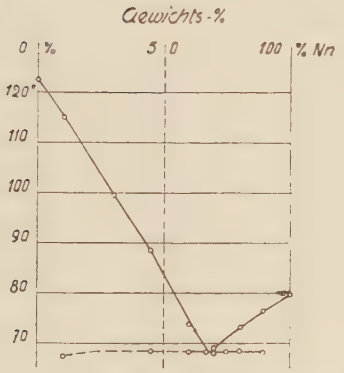


Fig. 10.

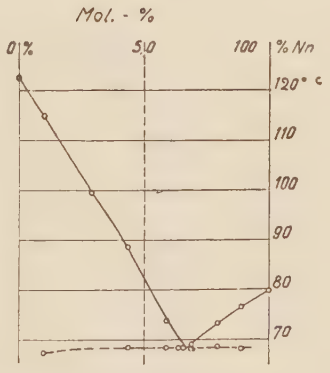


Fig. 11.

B. Systeme mit Naphtalin.

Tabelle 5.

Naphtalin und Salicylsäure.

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	79,8	—	100,0
95,0	78,3	77,3	95,4
90,0	78,0	76,7	90,7
87,0	83,4	76,7	87,8
80,0	97	77,5	81,2
60,0	116,6	77,3	61,8
39,6	134,5	77,4	41,4
29,9	138,9	77,4	31,5
20,0	146,8	76,9	21,2
0,0	158,0	—	0,0

Salicylsäure

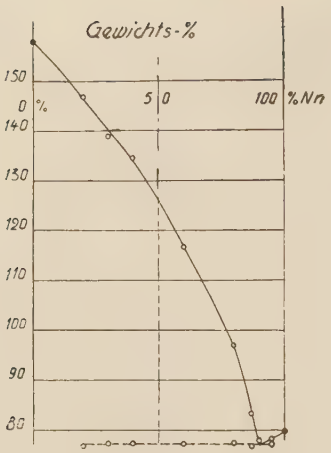


Fig. 12.

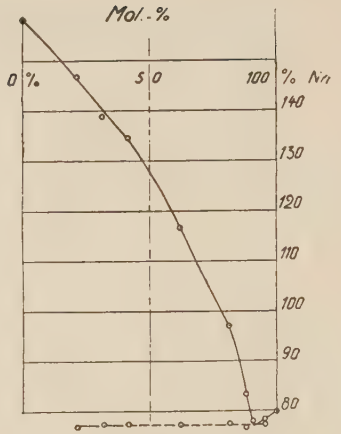


Fig. 13.

B. Systeme mit Naphtalin.

Tabelle 6.

Naphtalin und Benzoesäure-phenylester.

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	79,8	—	100,0
79,9	71,7	40	86,0
60,0	59,9	—	69,9
50,0	54,5	—	60,7
40,0	46,9	—	50,8
30,0	39,7	—	39,9
28,0	39,9	39,5	37,6
20,0	47,7	39,7	27,9
0,0	61,7	—	0,0

Benzoesäure-phenylester

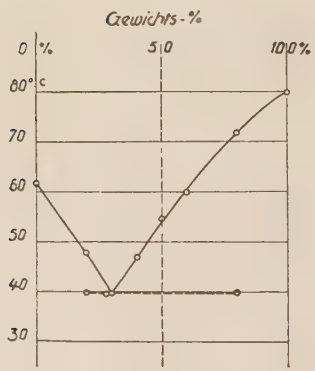


Fig. 14.

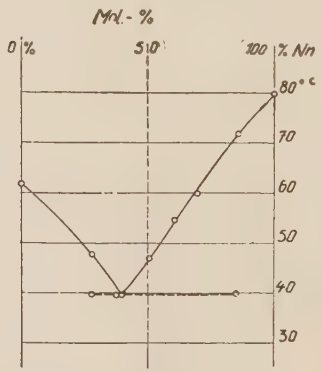


Fig. 15.

B. Systeme mit Naphtalin.

Tabelle 7.

Naphtalin und Benzoin.

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	79,8	—	100,0
89,9	76,8	74,0	93,6
81,0	74,1	73,9	87,6
70,0	86,5	74,5	79,4
49,8	103,5	74,3	62,2
35,1	113	74,5	47,3
20,5	124	73,9	29,9
0,0	132	—	0,0

Benzoin

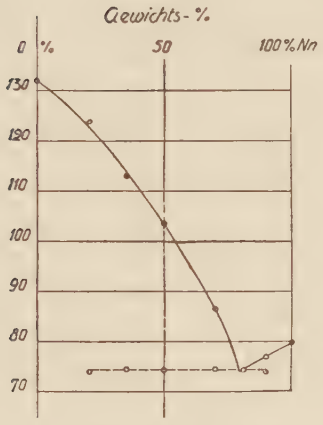


Fig. 16.

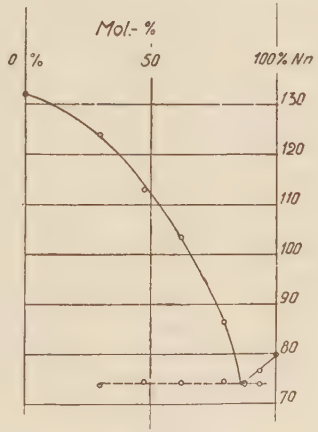


Fig. 17.

B. Systeme mit Naphtalin.

Tabelle 8.

Naphtalin und Benzil.

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	79,8	—	100,0
95,1	78,2	59,5 (50,1)	97,0
90,1	76,2	51,7	93,7
69,9	66,4	52,0	79,2
49,8	53,6	51,9	61,9
45,1	53	51,9	57,4
39,9	57,0	52,3	52,1
30,0	66,0	52,05	41,3
9,9	86	52,25	15,3
0,0	94,4	—	0,0

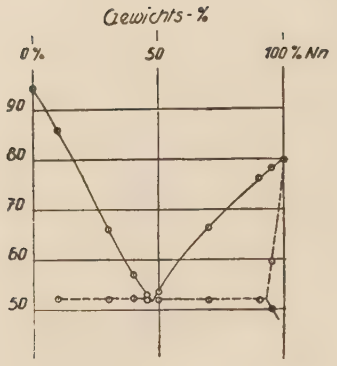


Fig. 18.

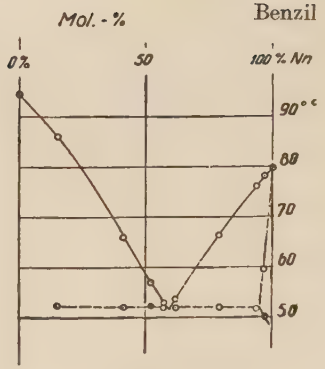


Fig. 19.

B. Systeme mit Naphtalin.

Tabelle 9.

Naphtalin und Benzilsäure.

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	79,8	—	100,0
95,0	78,5	78,1	97,1
89,9	79,5	78,0	94,1
85,0	84,5	78,0	91,0
80,1	87	78,0	87,8
70,1	102	78,3	80,7
50,0	113,0	77,5	64,1
29,9	123	77	43,2
14,7	136	73	23,5
9,8	139	—	16,2
0,0	148	—	0,0

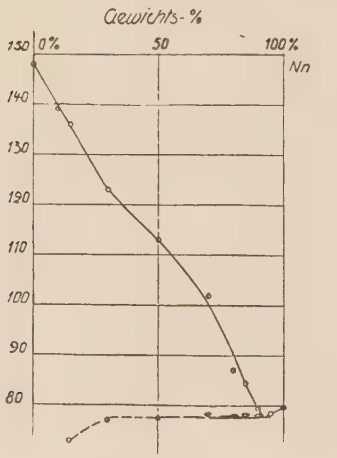


Fig. 20.

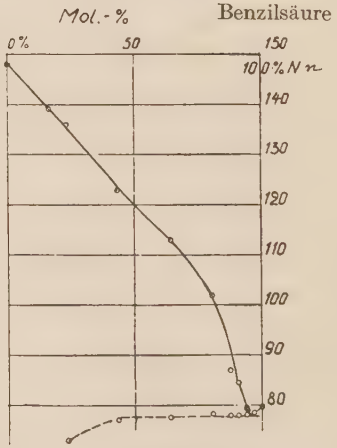


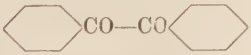
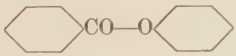
Fig. 21.

B. Systeme mit Naphtalin.

9. Der spezifische Einfluss verschiedener Substituenten am Benzoyl-Rest auf die Verschiebung der eutektischen Konzentration der betreffenden Systeme.

Mit Ausnahme der Benzilsäure können wir uns alle untersuchten 5 Körper in Analogie mit der Benzoesäure schematisch aufgebaut denken als hetero-polare Verbindungen des Benzoyl-Rests mit einem zweiten Partner, wozu noch Substitutionen am Benzolkern des Benzoyl-Rests hinzutreten können. In der folgenden Tabelle 10 sind die genannten Körper geordnet nach steigenden Werten ihrer eutektischen Konzentration an Benzoylderivat in Molprozenten. Neben dem in der ersten Kolonne enthaltenen wissenschaftlichen Namen der betreffenden Verbindung findet sich jeweils diejenige Bezeichnung, welche sich auf Grund der bekannten Konstitution ergibt, wenn man die betreffende Verbindung als hetero-polare Verbindung des Benzoyl-Restes interpretiert. Die Benzoesäure nimmt mit einer eutektischen Konzentration von 32 Molprozent eine mittlere Stellung ein.

Tabelle 10.

		Eutektische Konzentration
Salicylsäure		
	= o-Oxy-benzoyl-hydrol	9 Mol-%
Benzoin		
	= Oxy-benzyl-benzoyl	14 Mol-%
Benzoesäure		
	= Benzoyl-hydrol	32 Mol-%
Benzil		
	= Benzoyl-benzoyl	41 Mol-%
Benzoesäure-phenylester		
	Phenyl-benzoat	61 Mol-%

Beim Übergang von Benzoesäure zu Salicylsäure durch Eintritt einer OH-Gruppe verschiebt sich die eutektische Molkonzentration von 32 auf 9%, also um 23% im Diagramm nach rechts. Substituiert man dagegen die Hydrolgruppe der Benzoesäure durch die Oxy-benzyl-Gruppe, um zum Benzoin zu gelangen, so verschiebt sich die eutektische Konzentration ebenfalls stark nach rechts auf rund 14 Molprozent. In beiden Fällen hat somit der Eintritt elektro-negativer

Gruppen eine Konzentrationsverschiebung nach kleineren Werten verursacht, aber entsprechend dem ungleich stärker elektro-negativen Charakter der OH-Gruppe gegenüber der Oxy-benzyl-Gruppe ist auch im ersteren Fall die Verschiebung noch erheblich grösser. Sind diese Überlegungen richtig, so muss der Eintritt positiver Gruppen an Stelle des Säurewasserstoffs eine gegensinnige Verschiebung nach steigender eutektischer Konzentration bewirken. Der Übergang von Benzoesäure zu dem daraus abgeleiteten Diketon Benzil bewirkt tatsächlich eine Verschiebung in dem erwarteten Sinne von 32 auf 41 Molprozent. Geht endlich die Benzoesäure in einen Ester, z. B. in den Phenylester über, so verliert sie nicht nur alle sauren Eigenschaften, sondern es tritt auch hier die postulierte Verschiebung nach steigender eutektischer Konzentration ein, und zwar in so ausgesprochenem Masse, dass die Konzentration im eutektischen Punkt sich von 32 auf 61 Molprozent, also nahezu auf den doppelten Wert erhöht. Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass für die vorliegenden Systeme durch elektro-negative Substituenten die eutektische Konzentration graduell heruntergedrückt wird, um so stärker je ausgesprochener der elektro-negative Charakter des betreffenden Substituenten ausgeprägt ist. Dagegen wirken die elektro-positiven Substituenten graduell im antagonistischen Sinn durch Verschiebung des eutektischen Punkts nach steigenden Konzentrationen.

Auch das in obiger Übersicht nicht aufgeführte sechste System, nämlich Benzilsäure mit Naphtalin, fügt sich durchaus der eben ausgesprochenen Regel. Die Benzilsäure als Diphenyl-oxy-essigsäure kann man sich aus der Benzoesäure entstanden denken, indem die Phenylgruppe im Benzoylrest ersetzt wird durch eine Diphenyl-oxy-methylgruppe oder anders ausgedrückt durch eine Phenyl-oxy-benzyl-Gruppe. Auch diese Gruppe wird der Stammsubstanz Benzoesäure elektro-negative Momente neu zuführen und wie demnach zu erwarten, verschiebt sich die eutektische Molkonzentration gegenüber dem Wert 32% bei Benzoesäure bei der Benzilsäure nach dem viel niedrigern Wert von nur 4%, dem kleinsten von uns beobachteten Wert unter den sechs untersuchten Systemen überhaupt. Die geschilderten Verhältnisse sind aus den Figuren 10—21 ersichtlich.

10. Der thermische Nachweis, dass Benzoesäure, Salicylsäure und Benzoin in Naphtalin als Doppel-Molekel in Lösung gehen im Gegensatz zu den drei andern untersuchten Körpern.

Wenn das Gesetz der molekularen Schmelzpunkt-Depressionen nicht nur für verdünnte Lösungen gültig sein soll, dann müssten in allen sechs von uns untersuchten Systemen mit Naphtalin als Lösungsmittel derjenige Kurvenast, welcher den eutektischen Punkt mit dem Schmelzpunkt des Naphtalins verbindet, eine Gerade sein und gleiche Steigung gegenüber der Abszissenachse aufweisen. Betrachten wir die Molprozent-

Diagramme der sechs verschiedenen Benzoyl-Derivate mit Naphtalin als Lösungsmittel, so dürfen wir mit grosser Annäherung den ersten Teil unserer Behauptung, nämlich, dass die Verbindungsstrecken zwischen Naphtalin-Schmelzpunkt und eutektischem Punkt gerade Strecken seien, als erfüllt ansehen. Ferner zeigt sich, dass für die drei Systeme Benzilsäure, Benzil und Benzoesäure-phenylester die Steilheit der Strecken gleich gross ist. Für die drei anderen Systeme verläuft jener Kurvenast, der die Gefrierpunkts-Depression in Naphtalin wiedergibt, viel weniger steil. Rechnet man nun bei den drei letztgenannten Systemen unter der neuen Voraussetzung, dass Benzoesäure, Benzoin und Salicylsäure in konzentrierten Schmelzen, insbesondere in der Nähe des eutektischen Punkts, zu Doppel-Molekeln in der Schmelze assoziiert seien, so verschieben sich die eutektischen Konzentrationen nach niedrigeren Werten und die Kurve wird entsprechend steiler. Die neuen Werte sind für Salicylsäure 4,39 Molprozent anstatt 8,40; für Benzoin 7,43 Molprozent anstatt 13,9; und für Benzoesäure 19,9 Molprozent anstatt 32,0. Wir haben in dem Diagramm Fig. 22 für die genannten

Lage der eutektischen Punkte.
v in Gew.-%. x in Mol.-%. o in Di-Mol-% in bezug auf das Benzoylderivat.

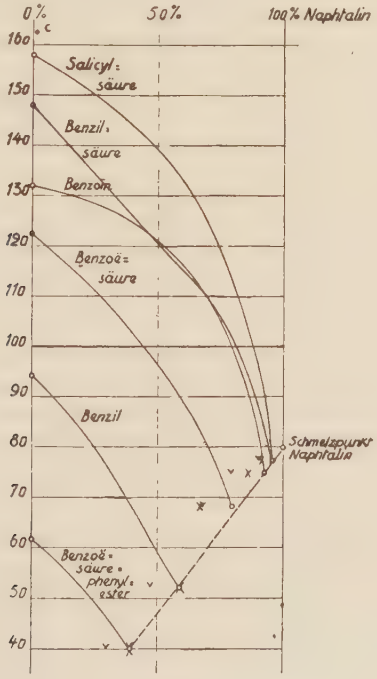


Fig. 22.
Bei Naphtalin immer einfache Molekel vorausgesetzt.
Doppelmolekel bei: Salicylsäure, Benzoesäure, Benzoin.

sechs Körper eingetragen ihre eutektischen Konzentrationen sowohl in Gewichts- wie auch in Molprozenten. Man sieht, dass die drei Punkte für Benzilsäure, Benzil und Benzoesäure-phenylester mit dem Naphtalin-Schmelzpunkt auf derselben geraden Linie liegen; trägt man jetzt ergänzend noch für die drei anderen Körper die auf Doppel-Molekel umgerechneten eutektischen Konzentrationen ein, so fallen nunmehr auch diese drei Punkte auf dieselbe Gerade durch den Naphtalin-Schmelzpunkt und die unimolaren eutektischen Punkte der drei anderen Körper. Sonach gilt das Gesetz der molaren Schmelzpunkt-Depression für alle sechs genannten Körper, gelöst in Naphtalin, auch noch bei hohen Konzentrationen bis zum eutektischen Punkt, und ferner ist damit bewiesen, dass Salicylsäure, Benzoesäure und Benzoin in Naphtalin Doppelmolekeln bilden. Bekanntlich lässt sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes zeigen[1]), dass die Benzoesäure in Benzol ebenfalls Doppelmolekeln bildet, in Äther und in Wasser dagegen unimolekular sich löst[2]). Sieht man näher zu, welche von den sechs untersuchten Körpern keine Doppelmolekeln bilden, so sind darunter das Diketon Benzil und der Benzoesäure-phenylester weitgehend abgesättigt und demzufolge chemisch indifferent, dagegen sind Benzoesäure, Salicylsäure und Benzoin ungleich reaktionsfähiger, denn zwei davon sind Säuren und der dritte Körper, das Benzoin, enthält die sehr reaktionsfähige Keton-Alkohol-Gruppe und bildet demzufolge ein Osazon und reduziert *Fehling*'sche Lösung; dass also diese elektrisch nicht ausgeglichenen Körper in einem Lösungsmittel von kleiner Dielektrizitätskonstante Doppelmolekeln bilden, im Gegensatz zu einem Keton und einem Ester, darf nicht überraschen.

11. Über die Gültigkeit des Raoult-van t'Hoff'schen Gesetzes der konstanten molaren Schmelzpunktsdepression für konzentrierte Schmelzen mit Naphtalin als Lösungsmittel.

Um die vermutete Gültigkeit des erwähnten Gesetzes zu prüfen, wählen wir die Reihe der durch steigende hohe Konzentrationen von Benzoesäure-phenylester hervorgebrachten Depressionen des Naphtalin-Schmelzpunktes. Wir dividieren die Depressionen durch hundert, multiplizieren mit den zugehörigen Molprozentzahlen und erhalten so die Depression des Schmelzpunkts von 1 Mol in hundert Mol Lösung. In der folgenden Tabelle 11 ist t die Temperatur beginnender Erstarrung für die zugehörige Molkonzentration x an Fremdkörper und z die durch Subtraktionen des t vom Schmelzpunkt des Naphtalins 79,8° errechnete (Tab. 11) Schmelzpunktsdepression für Konzentrationen von 14 Molprozent bis 61 Molprozent Ester, gelöst in Naphtalin. Wie man aus der Zusammenstellung in Tabelle 11 erkennt, ist nicht nur — abgesehen vom ersten Wert — die Konstanz der Molardepression innert der Fehler-

[1]) *W. Nernst*, Z. physikal. Ch. **8**, 110 (1891).
[2]) *C. Knaus*, Diss. Basel 1923, S. 38.

grenzen der Messung erwiesen, sondern darüber hinaus ergibt sich gerade für die höchsten Konzentrationen eine sehr gute zahlenmässige Übereinstimmung mit den an ganz verdünnten Lösungen mit 68 bis 69 beobachteten Werten[1]) (vgl. *Landolt-Boernstein*, Tabelle 180 B, IV. Auflage).

Tabelle 11.

Molare Schmelzpunktsdepression für Benzoesäure-phenylester in Naphtalin.

$$E = \frac{(t_0 - t) \cdot 100}{x \text{ Mol-\%}}$$

Mol-% x	t^0	$(t_0 - t)^0$	E
0,0	79,8	—	—
14,0	71,7	8,1	57,1
31,1	59,9	19,9	64,0
39,3	54,5	25,3	64,4
49,2	46,9	32,9	66,9
61,0	39,7	40,1	66,7

Tabelle 12.

Molekulare Schmelzpunktsdepression E in Naphtalin aus den eutektischen Punkten berechnet ohne Doppelmolekeln.

	Mol-% x im eutektischen Punkt	$E = \frac{(\vartheta - \vartheta_0) \cdot 100}{x}$
Salicylsäure	9,0	29,1
Benzoin	13,9	35,6
Benzoesäure	32	37,2
Benzil	41	67,8
Benzoesäure-phenylester	61	66,7

Aus *Landolt-Boernstein*, IV, Tabelle 180 B: $\frac{R \cdot \vartheta^2}{w \cdot 100} = 69{,}7$ $\quad \vartheta = 273^0 + 80^0 = 353^0$, $w = 35{,}50$

w = Schmelzwärme pro Gramm; ϑ = Schmelzpunkt; ϑ_0 = eutektische Temperatur.

Tabelle 13.

Molekulare Schmelzpunktsdepression E in Naphtalin aus den eutektischen Punkten berechnet mit einfachen Molekeln für Benzil und Benzoesäure-phenylester und Doppelmolekeln für die drei andern Körper.

	Mol-%	E
Salicylsäure (Doppelmolekel)	4,39	59,3
Benzoin (Doppelmolekel) . .	7,43	66,6
Benzoesäure (Doppelmolekel)	19,91	60,3
Benzil	41	67,8
Benzoesäure-phenylester . .	61	66,7

[1]) Die Zahlen bei *Landolt-Börnstein* sind 10 mal kleiner, weil sie sich auf 1000 g Lösungsmittel beziehen, also 6,8 und 6,9 statt 68 und 69.

Wir haben ferner für die eutektischen Konzentrationen der fünf Systeme mit Benzoylderivaten, gelöst in Naphtalin, die molaren Depressionen des Schmelzpunkts in gleicher Weise berechnet, zunächst unter der Voraussetzung, dass alle Benzoylderivate einfache Molekel bilden (Tab. 12) und hierauf, weil für Benzoesäure, Salicylsäure und Benzoin die Werte zu klein und wenig übereinstimmend sich ergaben, nochmals für die letztgenannten drei Körper unter der Voraussetzung, dass sich Doppelmolekel in der Schmelze gebildet hätten (Tab. 13).

Der Vergleich der Werte für die molaren Depressionen beweist die Richtigkeit unserer Annahme bezüglich der Doppelmolekel schlagend und überdies ist bei allen 5 Körpern nunmehr die Koinzidenz einerseits mit dem Wert der beobachteten Depression an sehr verdünnten Lösungen und andrerseits auch mit dem aus *van t'Hoff*'s Formel aus Schmelzwärme w und Schmelzpunkt ϑ in absoluter Zählung ermittelten Werte in guter Übereinstimmung.

Berechnen wir endlich die Schmelzwärme des Naphtalins aus den in Tabelle 13 niedergelegten Werten der molaren Depression E, wie sie sich aus unsern Bestimmungen für die betreffenden eutektischen Konzentrationen ergibt, so folgt für die Schmelzwärme des Naphtalins aus Benzoin der Wert 37,4, aus Phenyl-benzoat 37,36, und aus Benzil 36,75, während die kalorimetrische Bestimmung durch *Eykman*[1]) den Wert 36,04 Kalorien Schmelzwärme pro Gramm ergeben hat.

[1]) Z. physikal. Ch. **3**, 113 (1889).

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die experimentelle Bestimmung der Schmelzpunktsdiagramme des Phenanthrens mit je einem der drei isomeren Dioxybenzole gibt für alle drei genannten Systeme scharf ausgeprägte eutektische Punkte, wobei sich die eutektischen Geraden fast durch den ganzen Konzentrationsbereich verfolgen lassen. Die eutektischen Konzentrationen verschieben sich trotz der Stellungsisomerie mit gleichen Substituenten sehr auffallend von 61 Mol-Proz. Phenanthren beim Brenzcatechin, zu 87 Mol-Proz. beim Resorcin und etwa 98% Phenanthren beim Hydrochinon. Im festen Zustand treten keine Verbindungen der Komponenten auf, wohl aber beim Resorcin und beim Hydrochinon im flüssigen Zustand, während für die Orthoverbindung Brenzcatechin auch im flüssigen Zustand keine Verbindungen sich nachweisen lassen. Alle diese Befunde stehen in bemerkenswerter Homologie mit den Befunden, welche *Kremann* und *Janitzky* für die Systeme der drei Dioxybenzole mit Naphtalin mitgeteilt haben. Interessant ist, dass sich hier die Zusammensetzung der Verbindung zu 6 Molekel Dioxybenzol zu 1 Molekel Phenanthren aus dem Diagramm entnehmen lässt.

2. Die weiter untersuchten sechs Systeme: Benzoesäure, Salicylsäure, Benzilsäure, Benzoin, Benzil und Phenylbenzoat mit Naphtalin als Partner zeigen neben deutlich ausgesprochenen eutektischen Punkten und Geraden weder im festen noch im flüssigen Zustand irgend welche Andeutungen für das Auftreten chemischer Verbindungen. Dagegen zeigen sich deutliche spezifische graduelle Einflüsse der Substituenten auf die Werte der eutektischen Konzentrationen, welche — trotzdem es sich um sechs genetisch eng verwandte Körper handelt — sich stufenweise von 61 Mol-Proz. beim Benzoesäurephenylester bis zu 4 Mol-Proz. bei der Benzilsäure verändert.

3. Die Berechnung der Schmelzpunktsdepressionen beim Phenylbenzoat, bezogen auf eine Molekel gelösten Benzoats in 100 Molekeln Lösung, also Lösung plus gelöster Substanz, ergibt bis zu der extremen Konzentration von 61 Mol.-Proz. beim eutektischen Punkt eine bemerkenswert gute Bestätigung des *Raoult-van t'Hoff*'schen Gesetzes der Schmelzpunktsdepression.

4. Analoge Berechnung der Schmelzpunktsdepression der fünf andern untersuchten Substanzen, gelöst in Naphtalin, ergibt für die drei Körper Benzoesäure, Salicylsäure und Benzoin, dass sich diese bei höhern Konzentrationen praktisch ausschliesslich als Doppelmolekel

lösen, analog wie Benzoesäure in Benzol. Auch für diese Körper gilt dann mit bemerkenswerter Genauigkeit das erwähnte Gesetz für die Schmelzpunktsdepression, derart, dass alle sechs eutektischen Punkte im gemeinsamen Moldiagramm auf dieselbe Gerade durch den Schmelzpunkt des reinen Naphtalins fallen.

5. Die zahlenmässige Koinzidenz zwischen den aus der Literatur bekannten Daten für die Schmelzpunktsdepression verdünnter Lösungen und konzentrierter Lösungen in Naphtalin untereinander und mit den nach *van t'Hoff* aus der Schmelzwärme berechneten Gefrierpunktsdepressionen ist eine sehr gute, so dass man hier direkt von einer Bestätigung der Gültigkeit des II. Hauptsatzes für konzentrierte Schmelzen sprechen darf.

6. Berechnet man die Schmelzwärme des Naphtalins aus unsern für hochkonzentrierte Schmelzen bestimmten molaren Depressionen, so ergibt sich aus Benzoin der Wert 37,41 und aus Benzil der Wert 36,75 Kalorien pro Gramm in bester Übereinstimmung mit der kalorimetrischen Bestimmung zu 36,04 Kalorien durch *Eykman*.

Curriculum vitae.

Der Verfasser der vorliegenden Arbeit, Alexander Sarasin, ist am 25. April 1898 in Basel geboren worden. Als Sohn des Bandfabrikanten Peter Sarasin, wohnhaft in Arlesheim, und der Emilie geb. Alioth, die beide noch leben, ist er Bürger von Basel-Stadt.

Von 1913 bis 1917 besuchte Verfasser die Obere Realschule in Basel und hat sich dort das Reifezeugnis erworben. Darauf belegte er die Kurse und Übungen der Abteilung für Maschinenbau an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Nach sechsjährigem Studium, das durch Praxis in einer Maschinenfabrik und häufigen Militärdienst — u. a. als schweizerischer Militärflieger — unterbrochen wurde, bestand er 1923 die Diplomprüfung als Maschineningenieur. Vom Herbst 1924 an studierte er an der Universität Basel; hier wurde ihm im Sommer 1925 die Mittellehrerprüfung abgenommen.

Seit dem Herbst 1925 unterrichtete Verfasser an Basler Schulen (Allgemeine Gewerbeschule, Realschule und Töchterschule) als Vikar, bis er im Frühjahr 1928 definitiv an der Töchterschule Basel angestellt wurde. Auf Beginn des Schuljahres 1930 endlich wurde er als Lehrer in Mathematik und Naturwissenschaften an die neugegründete Handelsschule in Basel gewählt.

Neben dem Unterricht studierte Verfasser in beschränktem Umfang weiter. Für Schulzwecke besuchte er Praktika in Botanik und anorganischer Chemie. Die vorliegende Arbeit entstand unter der treuen Führung von Herrn Professor Dr. A. L. Bernoulli im Institut für Physikalische Chemie. Dank dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Erziehungsdirektor Dr. Hauser, der den Verfasser ein Semester lang vom Lehramt beurlaubte, konnte sie im März 1930 vollendet werden.

Der Verfasser erlaubt sich, Herrn Professor Bernoulli, der sich mit seltener Hingabe der Leitung dieser Studie gewidmet hat, seinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso dankt er allen andern Dozenten, deren Vorlesungen und Kurse er besucht hat.

Es sind dies folgende Herren:

An der Eidg. Techn. Hochschule: Barbieri, Ermatinger, Escher, Farny, von Gonzenbach, Grossmann, Grubenmann, Hirsch, Keel, Kuhlmann, Meissner, Meyer-Schweizer, Oechsli, Piccard, Potterat, Prášil, Saitzew, Schröter, Seidel, Seippel, Stern, Stodola, W. D. Treadwell, Wyssling, Wiesinger.

An der Universität Basel: A. L. Bernoulli, Bürki, Fichter, Flatt, Häberlin, Hagenbach, Heinzelmann, Mohrmann, A. Schmid, Senn, Vischer und Zschokke.